

Process for spinning of solutions of cellulose carbamate

Patent number: DE19721609

Publication date: 1998-11-26

Inventor: BLECH MARCO (DE); KEUNECKE GERHARD (DE); WACK JUERGEN (DE)

Applicant: ZIMMER AG (DE)

Classification:

- **international:** D01D5/06; D01F2/24

- **european:** D01D5/06; D01F2/28

Application number: DE19971021609 19970523

Priority number(s): DE19971021609 19970523

Also published as:

EP0879906 (A)

US5968433 (A)

EP0879906 (A)

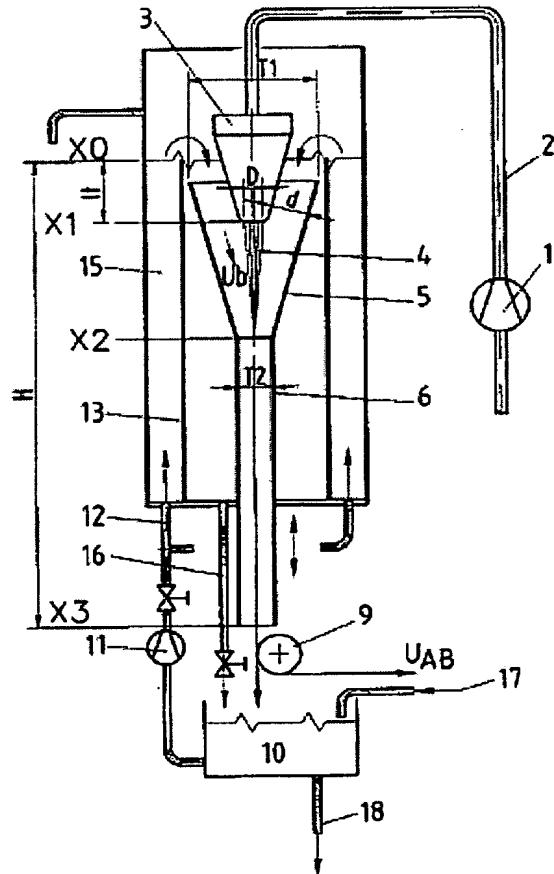
EP0879906 (B)

[Report a data error](#) [he](#)

Abstract not available for DE19721609

Abstract of corresponding document: **US5968433**

The invention is a process for spinning solutions of cellulose carbamate by extruding the solution through a spinneret into a precipitation bath, coagulating the cellulose carbamate fibers thus formed and drawing off the fibers by mechanical means, where the fibers are enveloped from the outlet from the spinneret to the outlet from the precipitation bath in a stream of precipitating medium flowing in the same direction, where the velocity of flow of the precipitating medium where the fibers exit the spinneret (plane X1) amounts to 0.1 to 0.8 times the draw-off speed of the fibers, and the velocity of flow of the precipitating medium where the fibers exit the precipitation bath (plane X3) amounts to 0.96 to 1.1 times the draw-off speed of the fibers.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



**(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

**⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 197 21 609 A 1**

⑤) Int. Cl.⁶:
D 01 D 5/06
D 01 F 2/24

(21) Aktenzeichen: 197 21 609.9
(22) Anmeldetag: 23. 5. 97
(43) Offenlegungstag: 26. 11. 98

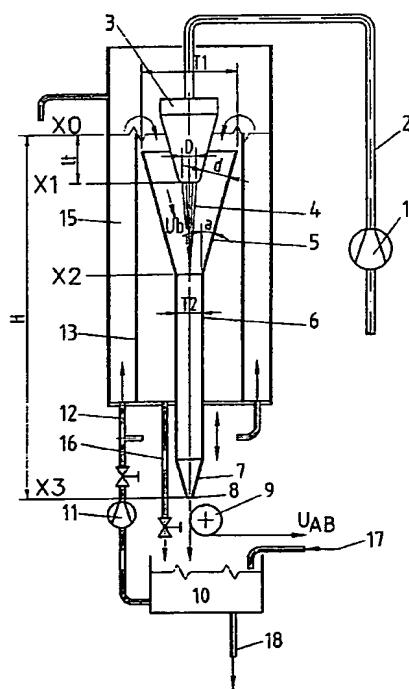
⑦ Anmelder:

(72) Erfinder:
Blech, Marco, 55246 Mainz-Kostheim, DE;
Keunecke, Gerhard, 50259 Pulheim, DE; Wack,
Jürgen, 63165 Mühlheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren und Vorrichtung zum Verspinnen von Cellulosecarbamat-Lösungen

57 Verfahren zum Verspinnen von Cellulosecarbamat-Lösungen durch Extrudieren der Lösung durch eine Spindüse in ein Fällbad, Koagulieren der gebildeten Cellulosecarbamat-Fasern und Abziehen der Fasern durch mechanische Mittel, wobei die Fasern vom Austritt aus der Spindüse bis zum Austritt aus dem Fällbad von einem gleichgerichteten Strom des Fällmediums eingehüllt sind, dessen Strömungsgeschwindigkeit das 0,1- bis 1,2fache der Abzugsgeschwindigkeit der Fasern beträgt. Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens bestehend im wesentlichen aus einem Fällbadbehälter (15) und innerhalb des Behälters einer kegelstumpfförmigen Spindüse (3) und einem kegelstumpfförmigen Spinntrichter (5) mit anschließendem, durch die Wandung des Fällbadbehälters hinausragenden, Rohr (6), wobei die Spindüse (3) unter Ausbildung eines konzentrischen Spaltes in den Spinntrichter (5) eintaucht und bevorzugt den gleichen, sich in Strömungsrichtung verjüngenden Kegelwinkel (α) aufweist, wie der Spinntrichter (5).



DE 19721609 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Verspinnen von Cellulosecarbamat-Lösungen durch Extrudieren der Lösung durch eine Spinndüse in ein Fällbad, Koagulieren der gebildeten Cellulosecarbamat-Fasern durch Kontakt mit dem Fällmedium und Abziehen der Fasern nach Austritt aus dem Fällbad durch mechanische Mittel.

Es ist bekannt wässrig-alkalische Lösungen von Cellulosecarbamat in saure, alkalische oder alkoholische Fällbäder in Anlehnung an die bei Viskose-Fasern angewandten Techniken zu verspinnen (EP-Patente 97 685 und 103 618; Britische Patente 2 164 941, 2 164 942 und 2 164 943; O. T. Turunen, Lenzinger Berichte [August 1985], Heft 59, Seiten 111–115). Nähere Angaben zur Spinnapparatur sind diesen Publikationen, die sich auf die Zusammensetzung der Fällbäder beziehen, aber nicht zu entnehmen.

Für das Erspinnen von Viskose-Fasern sind verschiedene Techniken bekannt, unter anderem das Rohrspinnen, bei dem die Fasern nach Austritt aus der Spinndüse durch ein horizontal es, zylindrisches Rohr innerhalb des Fällbades geführt werden (Z. A. Rogowin, Chemiefasern, Thieme-Verlag [1982], Seite 133), und das Trichterspinnen, bei dem die Fasern nach Austritt aus der Spinndüse zusammen mit dem Fällmedium durch einen senkrechten, über die gesamte Länge konischen Trichter geleitet werden (K. Götsze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Springer-Verlag, 3. Auflage, Band 2, Seiten 602–607). Ähnlich aufgebaute Spinntrichter sind auch für das Trocken-Naßverspinnen von Celluloselösungen in wässrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) beschrieben (DE-Patente 42 19 658 C und 195 15 136 A).

Wesentlicher Nachteil des Rohrspinnverfahrens ist der mangelnde Austausch des Fällmediums innerhalb des Rohres und die dadurch bedingte Anreicherung des Lösungsmittels und eventueller Spaltprodukte aus der Spinnlösung im Rohr. Beim Spinntrichterverfahren ist hingegen die Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums innerhalb des Trichters so hoch, daß die Fäden infolge der Reibung Faser/Flüssigkeit eine deutliche Verstreckung erfahren. In beiden Fällen sind die frisch extrudierten Fäden unmittelbar nach Austritt aus der Spinndüse und vor Eintritt in das Spinnrohr oder den Spinntrichter an der Düsenoberfläche bevorzugt auftretenden Turbulenzen ausgesetzt, was zu einer Verschlechterung der Fadengleichmäßigkeit führt.

Während beim Verspinnen von Cellulosexanthogenat-Lösungen zu Viskosefasern bei Eintritt in das Fällbad gleichzeitig eine Koagulation und eine Verseifung des Xanthogenates zu Regenerat-Cellulosefasern mit deutlich höherer Festigkeit und Kohärenz erfolgt, erfährt das Cellulosecarbamat lediglich eine Koagulation. Die frisch ersponnenen Cellulosecarbamat-Fasern sind folglich sehr viel anfälliger gegenüber Turbulenzen oder sonstigen Störungen innerhalb des Fällbades als Regenerat-Cellulosefasern. Eine unmittelbare Übertragung der bei Viskose oder Cellulose-NMMO-Lösungen angewandten Spinntechniken auf das Verspinnen von Cellulosecarbamat-Lösungen ist daher nicht möglich bzw. führt zu Fasern schlechter Qualität.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Verspinnen von Cellulosecarbamat-Lösungen zu schaffen, welche Fasern hoher Gleichmäßigkeit und guter Qualität herzustellen erlauben. Auch sollte eine Anpassung an unterschiedliche Spinngeschwindigkeiten leicht zu vollziehen sein.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfundungsgemäß durch ein Verfahren und eine Vorrichtung gemäß den Angaben der Patentansprüche. Das Verfahren ist dadurch gekenn-

zeichnet, daß die Fasern vom Austritt aus der Spinndüse bis zum Austritt aus dem Fällbad von einem gleichgerichteten Strom des Fällmediums mit vorgegebenem Querschnitt eingehüllt sind, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des Fäll-

mediums das 0,1 bis 1,2fache der Abzugsgeschwindigkeit der Fasern beträgt. Die Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus einem Fällbadbehälter (15) mit Zuleitung (12) für das Fällmedium und innerhalb des Behälters einer kegelstumpfförmigen Spinndüse (3) und einem kegelstumpfförmigen (5) Spinntrichter mit anschließendem, durch die Wandung des Fällbadbehälters hinausragenden, zylindrischen Rohr, (6) sowie außerhalb des Behälters einer mechanischen Faserabzugsvorrichtung (9) besteht, wobei die Spinndüse (3) unter Ausbildung eines konzentrischen Spaltes in den Spinntrichter (5) eintaucht. Bevorzugt weist die Spinndüse (3) den gleichen, sich in Strömungsrichtung der zu verspinnenden Lösung verjüngenden Kegelwinkel (a) auf, wie der Spinntrichter.

20 Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezug auf die beispielhaft gegebenen Prinzipskizzen näher erörtert. Hierbei stellt

Fig. 1 eine erfundungsgemäße Vorrichtung mit vertikaler Spinnanordnung und

Fig. 2 eine erfundungsgemäße Vorrichtung mit horizontal er Spinnanordnung dar.

Beim Spinnen von Cellulosecarbamat sind die Filamente unmittelbar nach Eintritt in das Fällbad sehr labil. Bei extrem niedrigen Fadenabzugsgeschwindigkeiten könnte das 30 Koagulieren der Fäden in einem stehenden Fällbad durchgeführt werden. Mit zunehmender Fadenabzugsgeschwindigkeit und somit steigender Reibung zwischen Faden und Fällbad treten jedoch vermehrt Turbulenzen an der Düsenoberfläche und längs der Filamente auf, die zu einer Verschlechterung der Fadenqualität führen. Um diese Turbulenzen zu unterbinden und die Faden/Flüssigkeit-Reibung zu reduzieren, wird erfundungsgemäß von außen eine gerichtete Strömung (U_B) auf den Filamentfächern (4) aufgeprägt. Dabei muß vermieden werden, daß die aufgeprägte Strömung an 35 der Unterkante der Spinndüse (3) in der Ebene X1 ablöst und eine turbulente Strömung bildet. Dies wird erreicht, indem man die Filamente (4) im Konus (5) eines Spinntrichters durch eine als Strömungskörper ausgebildete Spinndüse (3) spinnt. Dabei werden die Filamente (4) direkt unterhalb 40 der Spinndüse (3) unter einem möglichst kleinen Winkel vom Fällmedium angeströmt und mitgenommen. Dazu muß die Spinndüse (3) unter Ausbildung eines konzentrischen Spaltes mit der Spaltbreite (d) in den Spinntrichter (5) eintauchen. Bevorzugt weisen Spinndüse (3) und Trichterkonus (5) den gleichen, sich in Strömungsrichtung des Fällbades verjüngenden Kegelwinkel (a) auf. Die Strömungsgeschwindigkeit (U_B) des Fällmediums beträgt das 0,1 bis 1,2fache der Abzugsgeschwindigkeit (U_{AB}) der Fasern und vorzugsweise das 0,1 bis 0,8fache am Austritt der Fasern 45 aus der Spinndüse (Ebene X1) und das 0,9 bis 1,1fache am Austritt der Fasern aus dem Fällbad (Ebene X3). Die Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums in der Ebene (X3) ist über die hydrostatische Höhe (H) des Fällbades einstellbar und ist besonders bevorzugt etwa gleich der Faserabzugsgeschwindigkeit (U_{AB}). Die Strömungsgeschwindigkeit in der Ebene (X1) ist entsprechend dem größeren Querschnitt des Spinntrichters (5) an dieser Stelle geringer als die in der Ebene (X3). Eine Einstellung ist möglich durch Verändern der Eintauchtiefe (l_t) der Spinndüse (3) in den Spinntrichter (5) und somit des Querschnittes des Fällmedium-Stromes in der Ebene (X1).

Fig. 1 zeigt eine vertikale Spinnanordnung, die besonders für höhere Faserabzugsgeschwindigkeiten geeignet ist. Die

Cellulosecarbamat-Spinnlösung, bestehend vorzugsweise aus 5 bis 12 Gew.-% Cellulosecarbamat in 5 bis 10%iger wässriger Natriumhydroxid-Lösung, wird mit einer Temperatur von etwa 0 bis +30°C durch die Spinnpumpe (1) über die Leitung (2) der Spinndüse (3) zugeführt. Die an der Spinndüse (3) austretenden Fäden (4) werden durch das von oben nach unten den Spinntrichter (5) durchströmende Fällmedium unter kleinem Winkel diagonal angeströmt (U_B) und mitgenommen. Der Spinntrichter besteht aus einem oben kegelstumpfförmigen Teil (5), daran in der Ebene (X2) anschließend einem zylindrischen, rohrförmigen Teil (6) und schließlich am unteren Ende einem Konus (7) mit einer Blendenöffnung (8). Die Filamente (4) werden von einer mechanischen Abzugsvorrichtung (9), beispielsweise einem angetriebenen Galettenpaar, mit der Geschwindigkeit (U_{AB}) abgezogen, während der sie begleitende Strom des Fällmediums in den Vorratsbehälter (10) abfließt. Die Cellulosecarbamat-Fasern werden danach gewaschen, verstrekt und bei höherer Temperatur zu Regenerat cellulose-Fasern verseift.

Das Fällmedium gelangt vom Vorratsbehälter (10) mittels Pumpe (11) über die Leitung (12) in den Fällbadbehälter (15), der zwecks gleichmäßigem, turbulenzfreien Zulauf des Fällmediums mit einer als Überlauf ausgebildeten, bevorzugt konzentrisch oder parallel zur Behälterwandung angeordneten Innenwand (13) ausgerüstet ist. Über die Wand (13) fließt das Fällmedium in den Spinntrichter (5). Als Fällmedium verwendbar sind sowohl wässrige Lösungen von Säuren als auch von Alkalien und/oder Salzen. Auch Alkohole sind geeignet. Bevorzugt wird eine wässrige Lösung mit 5 bis 25 Gew.-% H_2SO_4 und 5 bis 25 Gew.-% Na_2SO_4 bei einer Temperatur von etwa 20 bis 60°C. Durch Reaktion mit der alkalischen Spinnlösung reichert sich das Fällmedium beim Durchströmen des Spinntrichters (5 bis 7) mit den sich dabei bildenden Salzen, zum Beispiel Natriumsulfat, an. Bis zu einer gewissen, von der Zusammensetzung des Fällmediums abhängigen Konzentration können diese Salze im Fällmedium verbleiben. Da sich das untere Ende des Spinntrichters (6 und 7) außerhalb des Fällbadbehälters (15) befindet, kann die Zusammensetzung des aus der Blendenöffnung (8) ausfließenden Fällmediums leicht korrigiert werden, bevor es über die Leitung (12) in den Behälter (15) zurück gepumpt wird, zum Beispiel durch partielle Ausschleusung über Leitung (18) und Frischzufuhr über Leitung (17).

Die Faserabzugsgeschwindigkeit (U_{AB}) richtet sich nach dem verwendeten Equipment und insbesondere dem Titer der zu erspinnenden Fasern. Allgemein sind Abzugsgeschwindigkeiten von 30 bis 300 m/min gut geeignet. Die entsprechende, vorzugsweise etwa gleich hohe Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums in der Ebene (X3) wird durch vertikales Verschieben des Spinntrichters (5 bis 7) in Bezug auf die Position des Fällbadbehälters (15) und folglich durch Verändern der hydrostatischen Höhe (H) des Fällmediums eingestellt. Die Anströmgeschwindigkeit des Fällmediums auf der Ebene (X1) wird dabei gleichzeitig durch Verändern der Eintauchtiefe (lt) der Spinndüse (3) in den Spinntrichter (5) angepaßt. Eine zusätzliche Anpassung kann gegebenenfalls durch vertikales Verschieben des Fällbadbehälters (15) bei unveränderter hydrostatischer Höhe (H) und/oder durch vertikales Verschieben der Spinndüse (3) vorgenommen werden.

Fig. 2 zeigt schematisch eine andere, vorzugsweise für niedrige Faserabzugsgeschwindigkeiten (U_{AB}) eingesetzte Ausführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung. Die einzelnen Elemente der Vorrichtung entsprechen denen in Fig. 1, Spinndüse und Spinntrichter sind jedoch horizontal angeordnet.

Die Cellulosecarbamat-Spinnlösung wird über Leitung

(2) der Spinndüse (3) zugeführt und die ersponnenen Fäden von der Abzugsvorrichtung (9) durch den Spinntrichter (5 und 6) abgezogen. Spinndüse (3) und der kegelstumpfförmige Teil (5) des Spinntrichters sind innerhalb des Fällbadbehälters (15) im Fällmedium angeordnet, während der rohrförmige Teil (6) des Spinntrichters durch die Wandung des Behälters nach außen durchgeführt ist. Das Fällmedium wird vom Vorratsbehälter (10) mittels der Pumpe (11) über die Leitung (12) dem Fällbadbehälter (15) zugeführt. Zur Vermeidung von Turbulenzen innerhalb des Fällbadbehälters (15) sind Zuleitung (12) und Spinndüsengebiet durch eine permeable Wand (14) von einander getrennt. Die Einstellung des Flüssigkeitsniveaus bzw. der hydrostatischen Höhe (H) im Fällbadbehälter (15) erfolgt über eine am Behälterboden angebrachte Abflußleitung und/oder verschiedene Überlaufleitungen. Das Fällmedium fließt auf Grund des hydrostatischen Druckes in Spinnrichtung durch den Spinntrichter (5) und tritt am Ende des Spinnrohres (6) in der Ebene (X3) wieder aus, von wo es, gegebenenfalls nach Konzentrations-Einstellung, in den Vorratsbehälter (10) gelangt. Zur Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit (U_B) des Fällmediums in der Ebene (X1) bzw. der Eintauchtiefe (lt) der Spinndüse (3) in den Spinntrichter (5) ist der gesamte Spinntrichter (5 und 6) in Bezug auf die Position des Fällbadbehälters (15) horizontal verschiebbar angeordnet. Alternativ oder zusätzlich könnte auch die Spinndüse (3) horizontal verschoben werden.

Die Abmessungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung richten sich nach dem beabsichtigten Durchsatz. Bei industriellen Anlagen liegt beispielsweise der Spinndüsendurchmesser (D) bei 10 bis 300 mm, der Spinntrichterdurchmesser (T1) bei 20 bis 500 mm, der Spinnrohrdurchmesser (T2) bei 3 bis 150 mm, der Kegelwinkel (a) bei 5 bis 30°, die Gesamtlänge des Spinntrichters einschließlich Spinnrohr (5, 6 und ggf. 7) bei 300 bis 2000 mm und die hydrostatische Höhe (H) bei 10 bis 2000 mm. Als Konstruktionsmaterial kommen Glas sowie korrosionsbeständige Kunststoffe und Metalle in Betracht.

Spinndüse (3) und Spinntrichter (5 und 6) können nicht nur, wie vorstehend geschildert, vertikal oder horizontal angeordnet sein, sondern auch schräg zur Vertikalen oder zur Horizontalen.

Das zu verspinnende Cellulosecarbamat kann in beliebiger Weise hergestellt worden sein, beispielsweise nach einem der Verfahren des US-Patentes 5 378 827, der DE-Patentanmeldungen 44 17 140, 196 35 473 und 197 15 617.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verspinnen von Cellulosecarbamat-Lösungen durch Extrudieren der Lösung durch eine Spinndüse in ein Fällbad, Koagulieren der gebildeten Cellulosecarbamat-Fasern durch Kontakt mit dem Fällmedium und Abziehen der Fasern nach Austritt aus dem Fällbad durch mechanische Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern vom Austritt aus der Spinndüse bis zum Austritt aus dem Fällbad von einem gleichgerichteten Strom des Fällmediums mit vorgegebenem Querschnitt eingehüllt sind, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums das 0,1 bis 1,2fache der Abzugsgeschwindigkeit der Fasern beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt des Stromes des Fällmediums vom Austritt der Fasern aus der Spinndüse in Strömungsrichtung zunächst abnimmt, dann konstant bleibt und wahlweise unmittelbar vor dem Austritt der Fasern aus dem Fällbad erneut abnimmt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums am Austritt der Fasern aus der Spinndüse gleich dem 0,1 bis 0,8fachen und am Austritt der Fasern aus dem Fällbad gleich dem 0,9 bis 1,1fachen der Abzugsgeschwindigkeit der Fasern beträgt. 5

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums am Austritt der Fasern aus dem Fällbad durch Verändern der hydrostatischen 10 Höhe des Fällbades eingestellt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Fällmediums am Austritt der Fasern aus der Spinndüse durch Verändern des Querschnittes des Stromes des Fällmediums an dieser Stelle eingestellt wird. 15

6. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens des Anspruches 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus einem Fällbadbehälter (15) mit Zuleitung (12) für das Fällmedium und innerhalb des Behälters einer kegelstumpfförmigen Spinndüse (3) und einem kegelstumpfförmigen Spinntrichter (5) mit anschließendem, durch die Wandung des Fällbadbehälters hinausragenden, zylindrischen Rohr (6) sowie außerhalb des Behälters einer mechanischen Faserabzugsvorrichtung (9) besteht, wobei die Spinndüse (3) unter Ausbildung eines konzentrischen Spaltes in den Spinntrichter (5) eintaucht. 20 25

7. Vorrichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinndüse (3) den gleichen, sich in 30 Strömungsrichtung der zu verspinnenden Lösung verjüngenden Kegelwinkel (a) aufweist, wie der Spinntrichter.

8. Vorrichtung gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite (d) des konzentrischen 35 Spaltes durch Verändern der Eintauchtiefe (lt) der Spinndüse (3) in den Spinntrichter (5) eingestellt wird.

9. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kegelwinkel (a) 5 bis 30° beträgt. 40

10. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Spinndüse (3) und Spinntrichter (5) in vertikaler Richtung angeordnet sind.

11. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, 45 dadurch gekennzeichnet, daß Spinndüse (3) und Spinntrichter (5) in horizontaler Richtung angeordnet sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

